

На правах рукописи



Алёшин Данил Константинович

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАФНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ
СИСТЕМ ДЛЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ СТЕРЖНЕЙ УПРАВЛЕНИЯ И
ЗАЩИТЫ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Рычков Владимир Николаевич
Научный консультант	доктор технических наук, профессор Карташов Вадим Викторович
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Бамбуров Виталий Григорьевич кандидат технических наук Богдяж Андрей Васильевич
Ведущая организация	ОАО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград

Защита состоится 30 января 2012 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал ученого совета (ауд. И-420).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Сведения о защите и автореферат диссертации размещены на официальном сайте ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» www.ustu.ru и на официальном сайте ВАК Министерства образования и науки РФ www.vak.ed.gov.ru.

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю университета.

Автореферат разослан: «22» декабря 2011 года.

Ученый секретарь совета Д 212.285.09

 Ямщиков Л.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из направлений разработок перспективных поглощающих стержней управления и защиты (СУЗ) для реакторов на тепловых нейтронах является получение керамических материалов в виде таблеток на основе HfO_2 и оксидов РЗЭ (Dy_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3). Высокие эксплуатационные характеристики гафнийсодержащих оксидных систем достигаются при условии использования однофазных образцов керамики с высокой плотностью и структурой типа флюорита.

В настоящее время керамику $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ получают методом твердофазного синтеза, поэтому актуальной является задача разработки технологии получения гафнийсодержащих оксидных систем с использованием гидрометаллургических методов, установления закономерностей образования тонкодисперсных порошков с заданными гранулометрическими и фазовыми составами, получаемых методами осаждения гидроксидов из растворов металлов. Интерес представляет исследование влияния методов обработки гидроксидов на свойства материалов, в том числе влияния СВЧ обработки, и синтеза оксидных порошков с высокой поверхностной активностью.

Объектом современных исследований является синтез нанодисперсных оксидных систем методом разложения нитрат-органических прекурсоров металлов. В данной связи, разработка технологии получения гафнийсодержащих порошков на основе этого метода, а также исследования процессов образования и свойств нанодисперсных порошков представляют значительный интерес.

В настоящей работе решается проблема разработки технологий получения гафнийсодержащих поглощающих систем с использованием современных методов синтеза и обработки материалов. Технологии создания композиционных и керамических материалов включены в «Перечень технологий, имеющих важное социально-экономическое значение или важное значение для обороны страны и безопасности государства (критические технологии)», утвержденный распоряжением Правительства Российской Федерации от 25 августа 2008 г. № 1243-р.

Цель работы заключается в разработке гидрометаллургической технологии синтеза гафнийсодержащих оксидных систем для поглощающих стержней управления и защиты.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать методы получения тонкодисперсных гафнийсодержащих оксидных систем гидрометаллургическими способами.
2. Определить физико-химические свойства синтезированных порошков и условия получения однофазных тонкодисперсных гафнийсодержащих порошков.
3. Изготовить керамику промышленными методами, исследовать ее структуру и свойства, определить условия синтеза керамики, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к поглощающим гафнийсодержащим материалам.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены основные закономерности получения тонкодисперсных гафнийсодержащих оксидных систем с узким распределением частиц по размерам и активностью к спеканию, достаточной для изготовления плотной керамики, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к поглощающим материалам СУЗ для атомных реакторов.
2. Проведено термодинамическое обоснование применения метода разложения нитрат-органических прекурсоров для синтеза гафнийсодержащих оксидных систем. На основании расчетов термодинамических параметров реакции разложения в качестве восстановителя для синтеза порошков $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ выбран глицин.
3. Впервые глицин-нитратным методом в условиях СВЧ нагрева синтезированы нанодисперсные порошки $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, отличающиеся однородным распределением компонентов и высокой удельной поверхностью. Установлено, что образующиеся порошки позволяют получать однофазную керамику со структурой флюорита и плотностью, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к поглощающим материалам СУЗ для атомных реакторов.

Практическая значимость. Разработаны новые технологические схемы получения тонкодисперсных гафнийсодержащих оксидных систем методом осаждения гидроксидов при постоянном значении pH и глицин-нитратным методом. Разработанные технологии апробированы на промышленном оборудовании ОАО «Чепецкий механический завод» (г. Глазов). Соответствие свойств полученной керамики требованиям, предъявляемым к поглощающим материалам СУЗ для атомных реакторов, подтверждено предприятием ОАО «ГНЦ НИИАР» (г. Димитровград).

Личный вклад автора

Автором сформулированы основные задачи исследования, проведен комплекс исследований, включающий разработку и создание лабораторной установки для осаждения гидроксидов металлов, получение порошков и керамики в лабораторных и промышленных условиях, обработку полученных результатов, разработку новых технологий получения тонкодисперсных гафнийсодержащих оксидных систем методом осаждения гидроксидов металлов при постоянном значении pH и глицин-нитратным методом.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международной научной конференции «Энерго–ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства» (Иваново, 2004 г.), V и VI международных научно-практических конференциях «Актуальные проблемы урановой промышленности» (Алматы, 2008, 2010 г.), IV международной школе – семинаре «Высокотемпературный синтез новых перспективных наноматериалов» (Барнаул, 2008 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы радиохимии и химической технологии в атомной промышленности» (Екатеринбург, 2009 г.), а также на научно-технических конференциях Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, 2007-2009 г).

Публикация результатов. Результаты проведенных исследований опубликованы в 4 научных статьях, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, и в тезисах 6 докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 110 наименований. Работа изложена на 153 страницах, включает 15 таблиц, 55 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе проведен обзор литературы, касающейся поглощающих материалов, применяемых в атомных реакторах на тепловых нейтронах. На основе предъявляемых требований сформулированы основные критерии при разработке технологии синтеза порошков и керамических материалов гафнийсодержащих оксидных систем. Подробно рассмотрены методы осаждения гидроксидов металлов из растворов и основное внимание уделено осаждению при постоянном значении pH (метод контролируемого осаждения). В завершении главы приведены обоснования направлений исследования и составлена схема синтеза керамики на основе гафнийсодержащих оксидных систем с использованием методов осаждения гидроксидов.

Во второй главе описаны методики приготовления исходных растворов, проведения осаждения, обработки гидроксидов, получения керамики, а также методы исследований свойств порошков и спеченных керамических образцов.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований получения тонкодисперсных порошков HfO_2 методом осаждения гидроксидов.

Методами прямого и обратного осаждения гидроксидов не удастся получать порошки HfO_2 , удовлетворяющие требованиям прессования без стадии размола, поскольку образуются частицы в виде агрегатов со значениями d_{50} 8,4 и 20,5 мкм соответственно и широкой дисперсией размеров $d_{10-90} > 22,3$ мкм (рис. 1). Установлено, что для исходных солянокислых растворов с концентрацией $C(\text{Hf}^{4+}) = 0,28$ моль/л путем одновременного приливания реагентов в области pH от 4 до 6 в десятки раз снижается степень агрегации частиц. Прокаленные при 1000 °С порошки HfO_2 имеют значительно более узкое распределение частиц (d_{10-90} от 4 до 6 мкм) со средним размером 2-7 мкм.

Продолжительность операций отмывки и сушки гидроксидов, полученных в данной области рН, в 6-7 раз ниже соответствующих показателей для методов прямого и обратного осаждения.

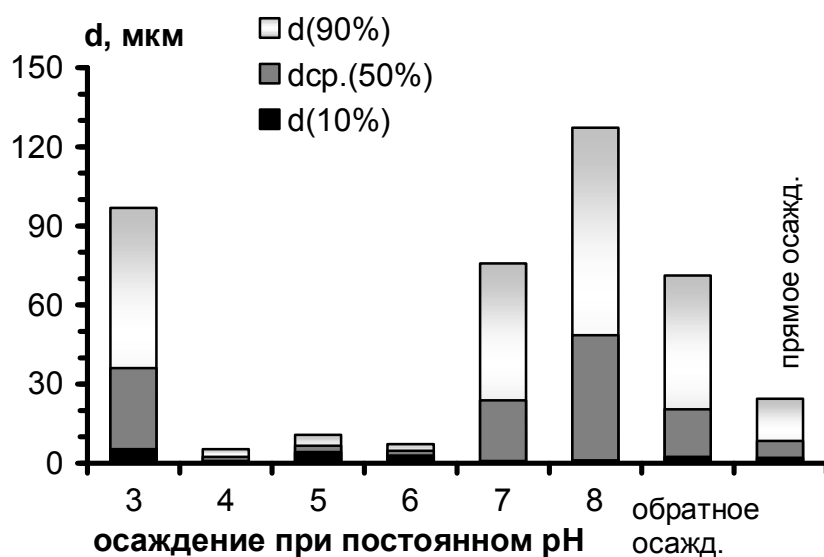


Рис. 1. Зависимости среднего размера d_{50} и дисперсии размеров d_{10} – d_{90} частиц порошков HfO_2 от метода и значения рН осаждения гидроксидов.

Особенности свойств гидроксидов, полученных в области рН от 4 до 6, объяснены с позиции образования слабозаряженных полиядерных комплексов. При значениях $\text{pH} > 3$ поверхности частиц одноименно заряжены, поэтому под действием отталкивающих сил происходит диспергирование геля. В области $\text{pH} > 6$ поверхность структур гидроксидов резко насыщается ОН-группами, поэтому в ходе дегидратации нескомпенсированный заряд приводит к интенсивному установлению межагломератных связей и гидроксиды приобретают свойства, характерные для продуктов, полученных прямым и обратным методами.

Результаты измерений удельной поверхности порошков после прокаливании при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 1) свидетельствуют о том, что различная степень насыщения поверхности гидроксидов ОН-группами приводит к образованию различного по величине микропорового пространства в частицах. Формирование более развитой поверхности частиц характерно для осадков, полученных при значениях $\text{pH} > 6$. Средние размеры частиц в агрегатах, определенные по данным удельной поверхности, позволили вычислить степень агрегации частиц в порошках. Установлено, что гидроксиды, осажденные при постоянных значениях рН 4 и 6, имеют малую удельную поверхность и наименее подвержены агрегации в данных условиях.

Таблица 1. – Условия осаждения гидроксидов и свойства порошков HfO_2

$\text{pH}_{\text{осажд}}$	3	4	5	6	7	8	обратное	прямое
d_{50} , мкм	36,1	2,4	6,7	4,7	23,9	48,5	20,5	8,4
$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ ($\pm 0,1$)	6,9	5,7	6,2	6,7	10,0	10,9	8,0	6,7
$d_{\text{БЭТ}}$, нм	84	102	94	87	58	53	73	87
$d_{50}/d_{\text{БЭТ}}$	428	23	71	54	410	908	282	97

Установлено, что в условиях одновременного сливания реагентов при постоянном значении pH 6 увеличение C_{Hf} в исходном растворе от 0,06 до 1,68 моль/л приводит к росту среднего размера частиц: при увеличении концентрации в 2 раза значение d_{50} возрастает на 0,18 мкм, при этом дисперсия размеров частиц d_{10-90} остается постоянной от 3 до 4 мкм (рис. 2).

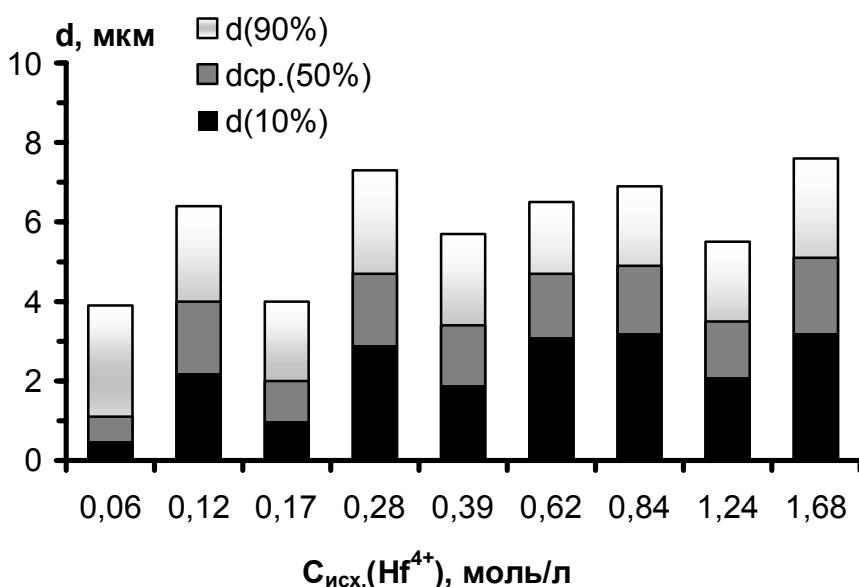


Рис. 2. Зависимости среднего размера d_{50} и дисперсии размеров $d_{10} - d_{90}$ частиц порошков HfO_2 от концентрации гафния в исходном растворе.

Из порошков HfO_2 с $d_{50} < 5,1$ мкм, полученных при постоянном значении pH 6 и с $C_{\text{исх.}}(\text{Hf}^{4+})$ 0,28 и 1,68 моль/л в отсутствие операций измельчения и классификации, методами горячего (20 МПа, 1680 °С) и холодного прессования с последующим спеканием (100 МПа, 1580 °С) получены образцы керамики (табл. 2). Несмотря на близкие фракционные составы порошков, осаждение из растворов с более высокой концентрацией гафния приводит к получению менее плотной и более пористой керамики. Наиболее плотная керамика синтезируется методом горячего прессования. Установлено, что для синтеза плотной и малопористой керамики порошки HfO_2 , полученные методом осаждения гидроксидов при постоянном значении pH помимо показателей узкого распределения по размерам и высокой дисперсности частиц, должны обладать высокой активностью при спекании и удельной поверхностью не ниже 6,7 $\text{м}^2/\text{г}$.

Таблица 2. – Условия синтеза, свойства порошков и керамики HfO_2

Св-ва порошков			Св-ва керамики		
$C_{\text{исх}}(\text{Hf}^{4+})$, моль/л	d_{50} , мкм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Метод прессования	Плотность, г/см ³	Относит. плотность, %
0,28	4,7	6,7	холодное	7,82	75,9
1,68	5,1	5,3	холодное	5,99	58,1
			горячее	8,92	86,6

В четвертой главе изложены результаты экспериментальных исследований получения тонкодисперсных порошков $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ методом осаждения гидроксидов, а также влияния различных способов обработки осадков на гранулометрический и фазовый составы порошков. Приведены результаты синтеза порошков на основе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ по разработанной схеме, а также результаты экспериментальных исследований получения порошков $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ глицин-нитратным методом.

Для синтеза порошков состава $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$ исходные растворы смешивали в условиях получения порошков HfO_2 . При этом после стадии одновременного сливания раствора смеси металлов и осадителя значение pH суспензии доводили до 10, тем самым проводили доосаждение гидроксидов диспрозия. Установлено, что методами прямого и обратного осаждения не удается получать порошки с крупностью, удовлетворяющей требованиям прессования без стадии размола. Образуются частицы в виде агрегатов со значениями d_{50} 13,7 и 30,6 мкм соответственно, широкой дисперсией размеров $d_{10-90} > 50,2$ мкм (рис. 3).

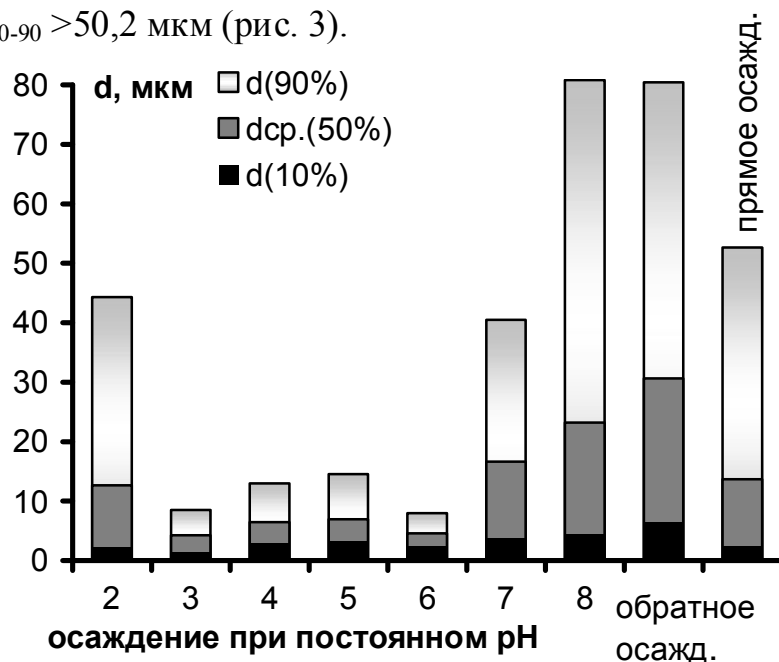


Рис. 3. Зависимости среднего размера d_{50} и дисперсии размеров $d_{10} - d_{90}$ частиц порошков $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$ от метода и значения pH осаждения гидроксидов.

Степень агрегации частиц гидроксидов снижается в несколько раз при условии одновременного сливания реагентов в области значений pH от 3 до 6. Прокаленные порошки имеют узкое распределение частиц по размерам d_{10-90} от 6 до 7 мкм со значением d_{50} 4,2-6,9 мкм. Продолжительности операции отмывки и сушки гидроксидов, полученных в данной области pH, в 4 раза меньше соответствующих показателей для методов прямого и обратного осаждения.

Результаты РФА свидетельствуют об образовании флюоритовой фазы (f) твердого раствора Dy_2O_3 в HfO_2 во всех синтезируемых порошках. В области значений pH от 3 до 6 в результате последовательного доосаждения диспрозия процессы фазообразования гидроксидов гафния и диспрозия разделены. Установлено, что порошки, полученные в данных условиях, представляют собой двухфазную систему, в которой основную долю (94 масс. % при pH 3) составляет f-фаза, и в количестве нескольких массовых процентов образуется кубический твердый раствор HfO_2 в Dy_2O_3 (с-фаза).

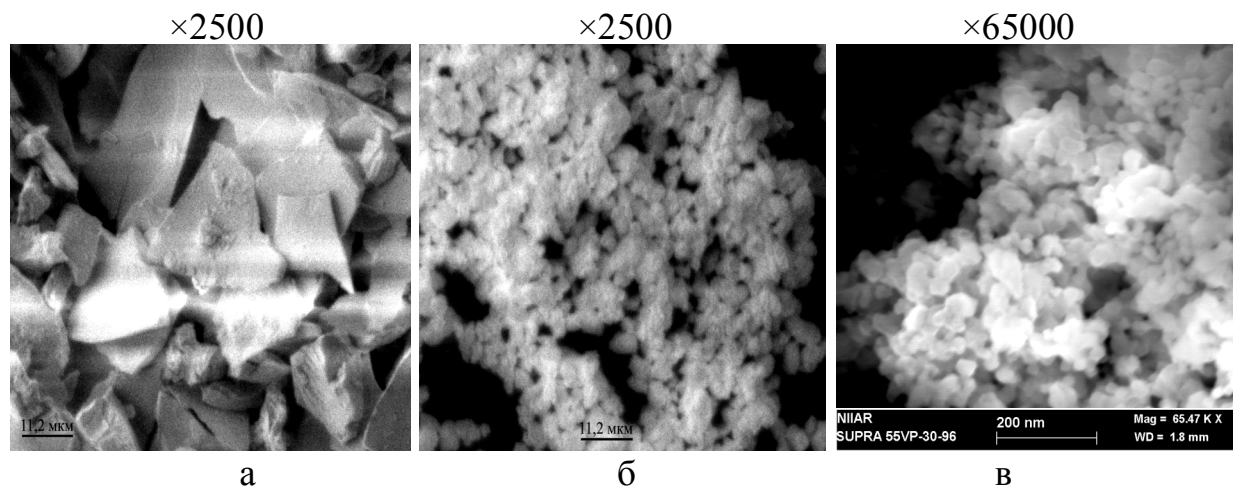
Величины удельной поверхности порошков после прокаливания при 1000 °С (табл. 3) указывают на то, что сочетанием высокой дисперсности и развитой поверхности обладают образцы, полученные при постоянных значениях pH 3 и 6. В условиях осаждения при pH 3 формируются частицы с удельной поверхностью 16,5 м²/г, почти в 2 раза превышающей соответствующие показатели для порошков, полученных методом обратного осаждения.

Таблица 3. – Условия осаждения гидроксидов и свойства порошков $0,67HfO_2 \cdot 0,33Dy_2O_3$, $C_{исх}$ (по Hf^{4+})=0,28 моль/л

pH _{осажд}	2	3	4	5	6	7	8	обратное	прямое
$d(50\%),$ мкм	12,6	4,2	6,5	6,9	4,6	16,7	23,2	30,6	13,7
$S_{уд}(\pm 0,1),$ м ² /г	5,7	16,5	8,6	9,0	11,3	5,8	1,6	8,9	10,8
$d_{БЭТ},$ нм	123	42	82	78	62	121	438	79	65
$d_{50}/d_{БЭТ}$	102	99	80	89	74	138	53	389	211

Поскольку полигидроксокомплексы, образующиеся при обратном порядке сливания растворов, обладают поверхностью, насыщенной ОН-группами, получаемые осадки сильно гидратированны и имеют сложную структуру связей, глобулы имеют склонность к агломерации и значительной деградации поверхности при дегидратации (рис. 4, а). Частицы, полученные в условиях осаждения при постоянных значениях pH 3 и 6, менее подвержены агломерации

и представляют собой агрегаты, состоящие из консолидированных субчастиц сферической формы с размерами 30-60 нм (рис. 4 б, в). Сделан вывод о том, что формирование развитой поверхности обусловлено высоким содержанием диспрозия на поверхности глобул гидроксидов.



а - обратное осаждение; б - при постоянном значении рН 6; в - рН 3.

Рис. 4. СЭМ-изображения частиц порошков $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$, полученных различными методами осаждения.

Установлена зависимость гранулометрического состава порошков $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$ от концентрации смеси металлов в исходном растворе в условиях осаждения при постоянном значении рН 6 (рис. 5).

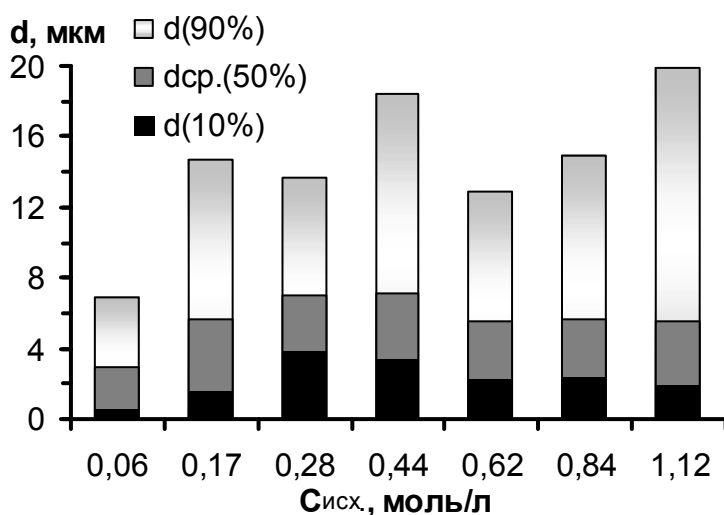


Рис. 5. Зависимости среднего размера d_{50} и дисперсии размеров $d_{10} - d_{90}$ частиц порошков $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$ от концентрации металлов в исходном растворе (концентрации указаны по Hf^{4+}).

Показатели d_{10} и d_{50} достигают максимума при $C_{\text{исх}}(\text{по } \text{Hf}^{4+}) = 0,44 \text{ моль/л}$, средний размер агрегатов увеличивается до 7,1 мкм. Одновременно с повышением концентрации металлов наблюдается 3-х кратное увеличение дисперсии размеров d_{10-90} от 6,3 до 18,0 мкм. Сделан вывод о том, что

доосаждение гидроксидов диспрозия приводит к увеличению размеров агрегатов по сравнению с чистым HfO_2 и с увеличением концентрации металлов интенсифицируется агломерация глобул смеси гидроксидов. Для суспензии, полученной при $C_{\text{исх}}(\text{по } \text{Hf}^{4+})=0,06$ моль/л, необходима в 5 раз более длительная отмывка и фильтрация по сравнению с остальными осадками.

Опытным путем установлено, что значение pH конца доосаждения гидроксидов диспрозия в диапазоне значений от 7,5 до 10,0 не оказывает влияния на гранулометрический состав порошков. Из расчета полного перехода ионов диспрозия в гидратированное состояние и минимума расхода осадителя найдено оптимальное значение $\text{pH}=9,0$.

Установлено, что выдержка гидроксидов под маточным раствором в течение 11 суток не влияет на гранулометрический состав порошков, но приводит к увеличению времени отмывки в 2,5 раза, снижению pH суспензии до 8,3.

Дегидратацию гидроксидов в работе проводили посредством СВЧ-сушки. Сравнение эффективности различных способов сушки, а также свойств гидрогелей, полученных различными методами, показывает, что дегидратация в СВЧ-печи по сравнению с конвективной сушкой протекает в 15 раз интенсивнее (рис. 6).

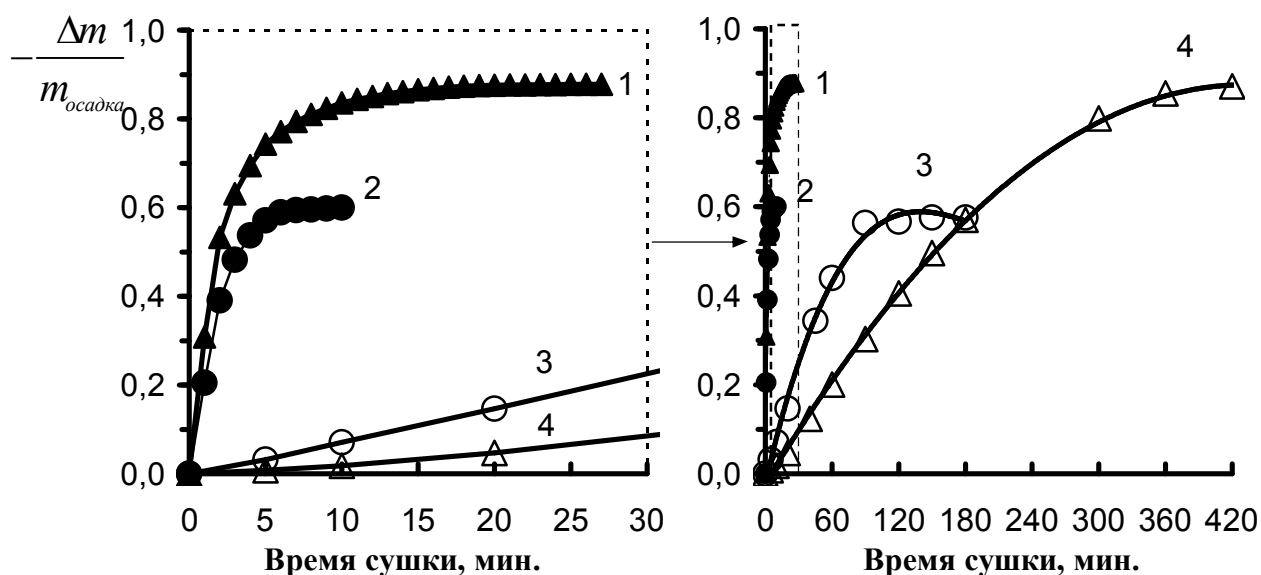


Рис. 6. Зависимости относительной убыли массы гидроксидов, полученных методом обратного осаждения (1, 4) и при постоянном значении pH 6 (2, 3) от продолжительности и способа сушки (СВЧ – 1, 2; сушильный шкаф – 2, 3).

Разница величин и скоростей относительной убыли масс гидроксидов свидетельствовала о том, что захват и удерживание гидрогелями межструктурной воды характерно для осадков, полученных обратным методом осаждения, отсюда в сильной степени выражена перестройка гидроксокомплексов при удалении воды, спонтанное структурирование агрегатов, образование прочных межзеренных связей и, как следствие, крупных оксидных частиц. В меньшей степени данные процессы охватывают гидроксиды, осажденные при постоянном значении pH 6. Высокая скорость дегидратации в условиях СВЧ-сушки приводит к интенсивному «сжатию» полимерной сетки гидроксидов при отщеплении молекул воды, что способствует активации поверхностей и образованию более агрегированных частиц (рис.7). Поскольку образование сильно гидратированных осадков характерно для обратного метода осаждения, то интенсификация удаления влаги сильнее консолидирует частицы, что приводит к 4-х кратному увеличению d_{50} от 8,6 до 30,6 мкм и увеличению d_{10-90} в 3,5 раза от 20,6 до 74,1 мкм. Агломераты, полученные при постоянном значении pH 6, испытывали незначительное укрупнение (d_{50} от 5,5 до 6,9 мкм) и увеличение дисперсии размеров (d_{10-90} от 5,0 до 11,3 мкм).

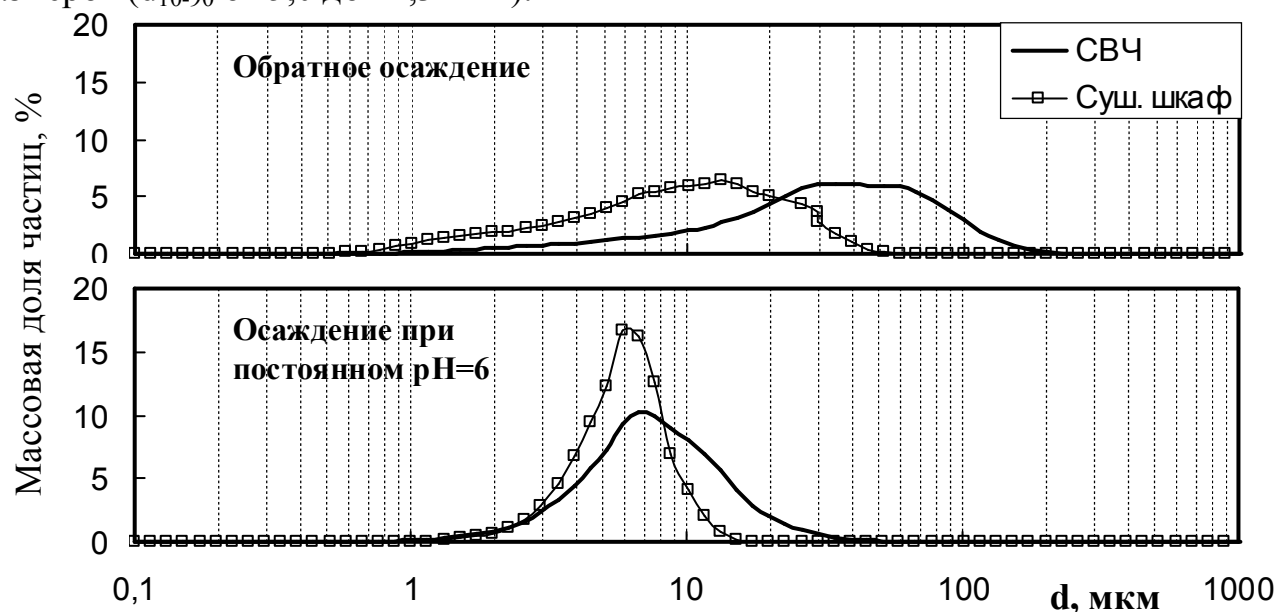


Рис. 7. Влияние способа сушки гидроксидов на гранулометрический состав порошков $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$, полученных методами обратного осаждения и при постоянном значении pH 6.

Определены зависимости фазообразования в ксерогелях от температуры прокаливания. Установлено, что для порошков, полученных осаждением при постоянном pH 6, температура формирования кристаллитов находится в области от 500 до 600 °С (рис. 8). На момент образования кристаллиты представляют собой смесь твердых растворов с решетками f- и c-типа. Сделан вывод о том, что, несмотря на последовательное осаждение гидроксидов гафния и диспрозия, внутри полигидроксокомплексов протекают процессы перераспределения и выравнивания концентрации катионов металлов на стадии осаждения.

Установлено, что гидроксиды, осажденные при постоянном pH 6, содержат около 65 масс. % свободной воды (рис. 9). При температуре 116 °С происходит полное ее удаление. Кристаллизация фаз твердых растворов наблюдается при температуре 530 °С, а полная дегидратация осадка при 870 °С. Отсутствие двух экзотермических пиков, характерных для механической смеси гидроксидов диспрозия и гафния, приводит к выводу, что полученные при постоянном значении pH осадки обладают распределением катионов металлов, характерным для соосажденных гелей, образующихся при обратном методе осаждения.

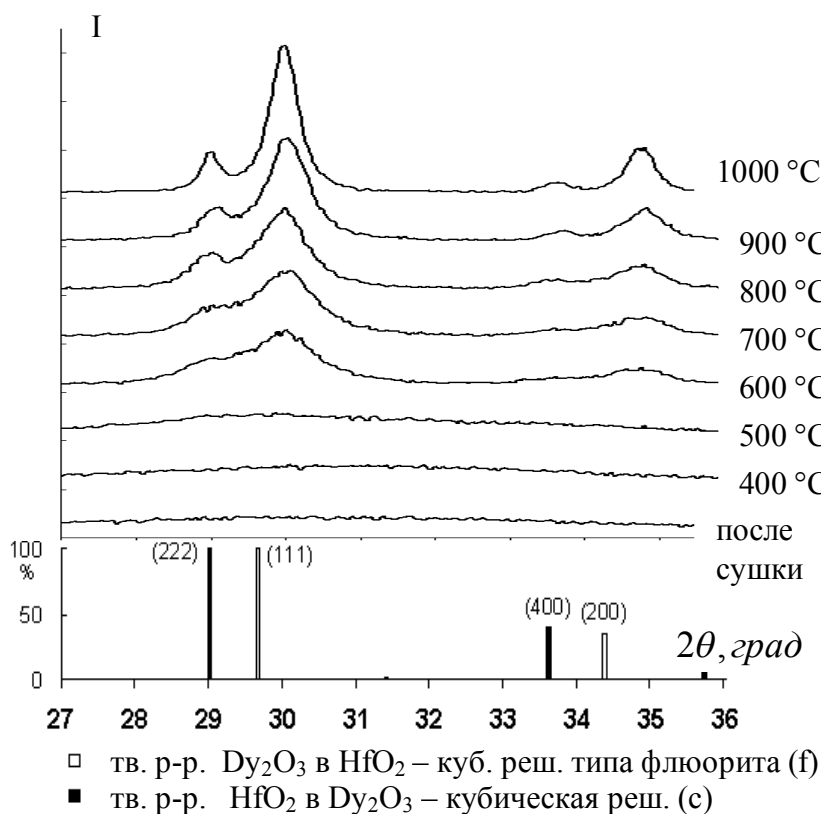
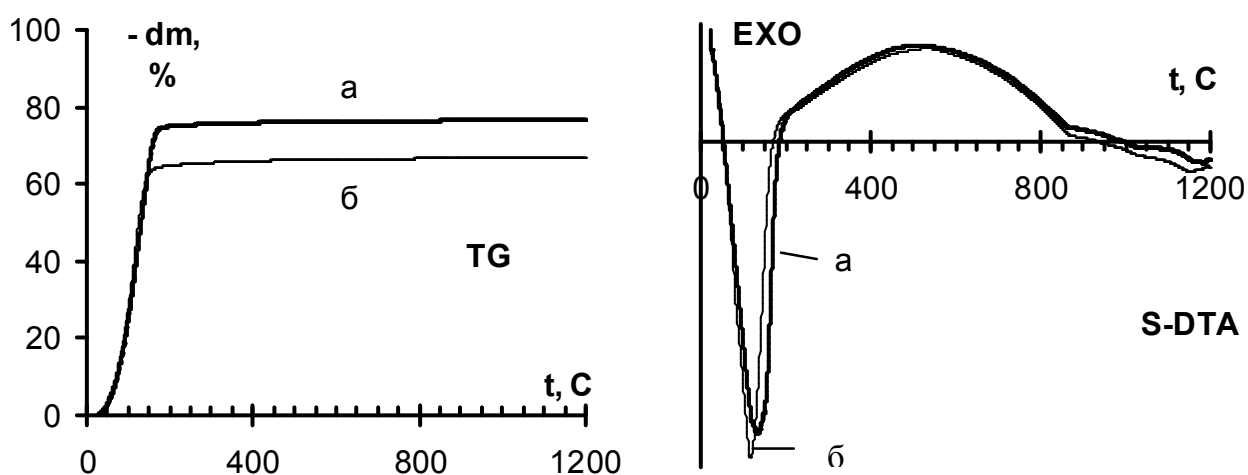


Рис. 8. Дифрактограммы порошков $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$, полученных осаждением при постоянном значении pH 6 и обработанных при различных температурах.

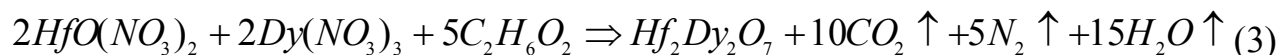
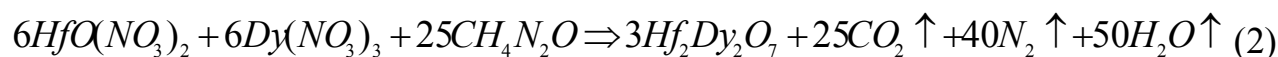
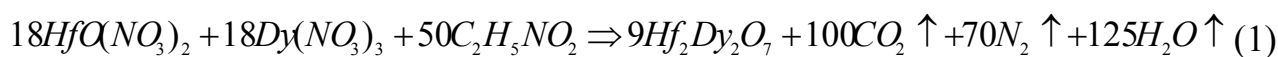


а – обратное осаждение; б – при постоянном значении pH 6.

Рис. 9. Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализов гидроксидов, полученных методами обратного осаждения и осаждением при постоянном значении pH 6.

На основе установленных закономерностей синтеза, при постоянном значении pH 3 синтезированы системы $0,75\text{HfO}_2 \cdot 0,25\text{Dy}_2\text{O}_3$, $0,25\text{HfO}_2 \cdot 0,75\text{Dy}_2\text{O}_3$; $0,5\text{HfO}_2 \cdot 0,5\text{Sm}_2\text{O}_3$; $0,5\text{HfO}_2 \cdot 0,5\text{Eu}_2\text{O}_3$; $0,5\text{HfO}_2 \cdot 0,5\text{Gd}_2\text{O}_3$ со средними размерами частиц 4,0-5,7 мкм. Во всех порошках зарегистрировано образование двухфазных систем, состоящих из смеси твердых растворов с f- и c-типами решеток. Для состава $0,75\text{HfO}_2 \cdot 0,25\text{Dy}_2\text{O}_3$ отмечается образование практически однофазной системы со структурой типа флюорита. Процессы осаждения гидроксидов протекают по одним и тем же механизмам, которые слабо зависят от соотношения компонентов и от замены одного лантаноида в композиции на другой.

Разложение нитрат-органических прекурсоров металлов рассматривается, как один из наиболее перспективных методов для получения высокодисперсных оксидных систем. С целью определения наиболее эффективного восстановителя для разрабатываемой технологии синтеза, проведен термодинамический анализ реакций разложения с глицином ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), карбамидом ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) и этиленгликолем ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) для синтеза системы $\text{Hf}_2\text{Dy}_2\text{O}_7$. С помощью программы HSC Chemistry v.6.12 проведены теоретические расчеты в диапазоне температур инициации процесса разложения по реакциям 1, 2 и 3:



Расчеты термодинамических параметров показали, что равновесие реакций смещено в сторону образования оксидной системы для всех восстановителей, с выделением теплоты в условиях: (инициация разложения) $t < 450-550^\circ\text{C}$ (рис. 10). Наибольший экзотермический эффект должен наблюдаться в случае использования этиленгликоля, но, сравнивая полученные значения $\Delta G_{\text{разл}}$ и учитывая высокую взрывоопасность этиленгликоля, в качестве восстановителя для проведения экспериментов использовали глицин.

Из азотнокислых растворов металлов, смешанных с глицином, синтезировали композиции $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$, $0,75\text{HfO}_2 \cdot 0,25\text{Dy}_2\text{O}_3$, $0,25\text{HfO}_2 \cdot 0,75\text{Dy}_2\text{O}_3$. Для сокращения временных затрат и обеспечения однородного нагрева смеси дегидратацию и инициацию разложения проводили в СВЧ-печи. После прокаливания при 700°C продукты разложения представляли собой однофазные порошки с низкой насыпной плотностью ($\sim 0,2 \text{ г/см}^3$) и высокими значениями удельной поверхности (табл. 4).

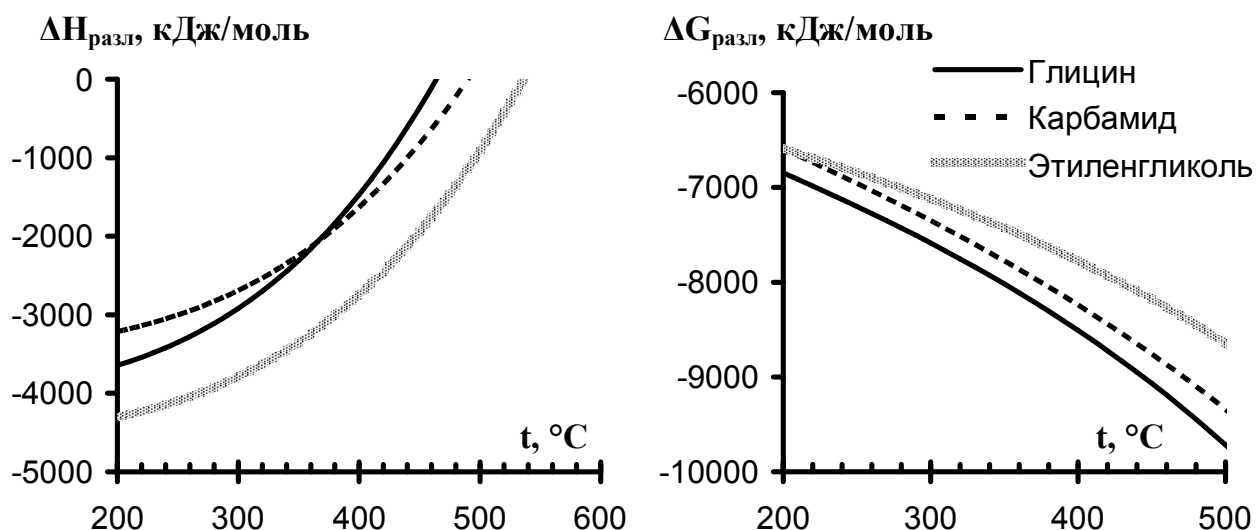


Рис. 10. Результаты расчетов изменения энтальпии и энергии Гиббса реакций разложения нитрат-органических прекурсоров с различными восстановителями (в расчете на 1 моль $\text{Hf}_2\text{Dy}_2\text{O}_7$).

Таблица 4. – Свойства порошков на основе системы $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, полученных глицин-нитратным методом

Состав, моль. %		Фазовый состав и размеры ОКР				$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ ($\pm 0,1$) 700 °С, 1 ч.	$d_{\text{БЭТ}}, \text{нм}$
HfO_2	Dy_2O_3	После разлож.	ОКР, нм	700 °С, 1 ч.	ОКР, нм		
25	75	аморф.	-	С	16	16,6	44
67	33	F	18	F	20	12,2	58
75	25	F	30	F	18	12,2	55

Инициация разложения для исследуемых систем наблюдается при 230 °С, а полное разложение реакционной смеси обеспечивается при $t > 275\text{-}285$ °С.

На снимках электронной микроскопии частицы представляют собой агрегаты в виде тонких хлопьев с развитой поверхностью (рис. 11). Установлено, что глицин-нитратным методом синтезируются нанодисперсные частицы, которые консолидированы, но, в отличие от агрегатов, синтезирующихся методами осаждения гидроксидов, наночастицы составляют значительно менее плотно упакованные структуры, однородно распределены в пространстве и не образуют центров агрегации. Наночастицы в полученной системе слабо связаны друг с другом, что подтверждается незначительным ростом кристаллитов в процессе отжига и отсутствием на поверхности наночастиц порового пространства.

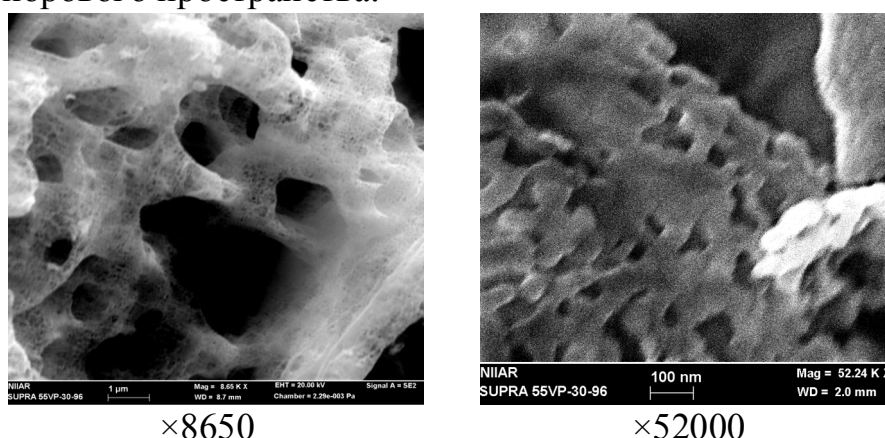


Рис. 11. Автоэмиссионные РЭМ-изображения частиц порошков $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$, полученных глицин-нитратным методом.

В пятой главе представлены результаты исследования свойств гафнийсодержащей керамики, полученной методами горячего и холодного

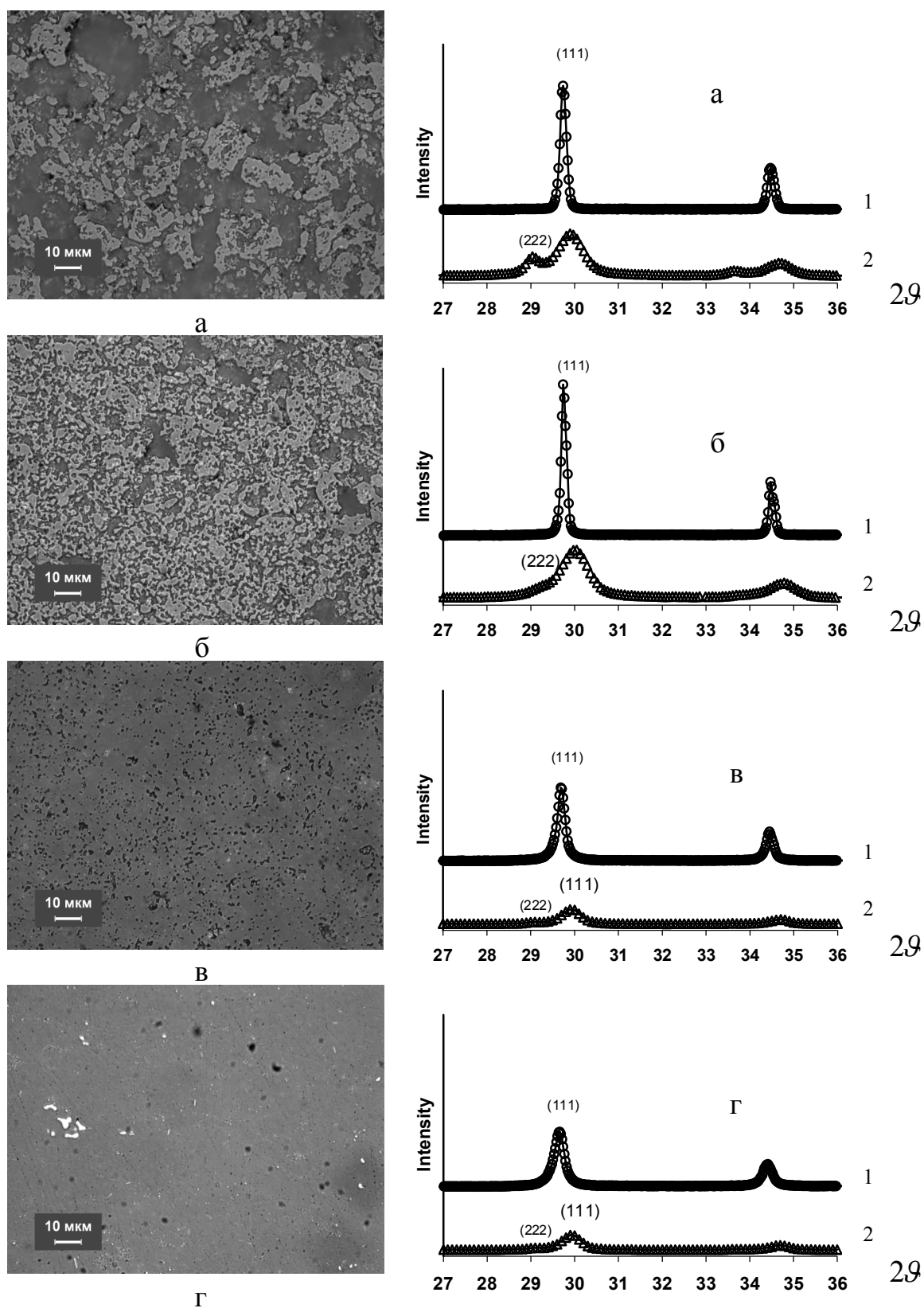
прессования. Установлены зависимости свойств синтезируемой керамики от условий осаждения гидроксидов металлов и свойств полученных порошков.

Для композиции $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$ установлено, что предъявляемым требованиям соответствуют образцы керамики, полученные из порошков осажденных при постоянном значении pH 3. При этом горячепрессованная керамика синтезирована с плотностью близкой к теоретической. В случае холодного прессования и спекания при 1580°C для полученных порошков показана возможность синтеза керамики с 90 % плотностью относительно теоретической при отсутствии операции размола (табл. 5). Сделан вывод о том, что осаждение при постоянном значении pH 3 и использование исходных растворов с более высокой концентрацией металлов для получения порошков приводит к синтезу керамических таблеток с малой пористостью (рис. 12).

Соотношение и расположение рефлексов на дифрактограммах соответствуют твердому раствору Dy_2O_3 в HfO_2 со структурой типа флюорита. Зарегистрированные для порошков рефлексy, относящиеся к с-фазе, для керамики не обнаружены. Это означает, что составляющие порошки агрегированные частицы, при спекании обладают активностью, достаточной для интенсивной диффузии катионов диспрозия, однородного распределения в решетке и образования однофазной флюоритовой структуры. Из этого следует, что фазовая неоднородность гафнийсодержащих порошков, синтезируемых методом осаждения гидроксидов при постоянном значении pH, устраняется в ходе высокотемпературной обработки при получении керамики и не оказывает влияние на формирование однофазной системы.

Таблица 5. – Условия осаждения гидроксидов, свойства порошков и керамики $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$

Св-ва порошков				Св-ва керамики			
pH _{осажд}	C _{исх} (по Hf ⁴⁺), моль/л	d ₅₀ , мкм	S _{уд} , м ² /г	Метод прессования	ОКР(F), нм	Плотность, г/см ³	Относит. плотность, %
6	0,28	7,0	11,3	холодное	100	4,77	55,5
6	0,62	5,5	16,6	то же	160	5,63	65,4
3	0,28	4,2	16,5	-//-	50	7,77	90,3
				горячее	36	8,60	99,9



холодное: а – pH 6, C_{Hf} 0,28 моль/л; б – pH 6, C_{Hf} 0,62 моль/л; в – pH 3, C_{Hf} 0,28 моль/л; горячее: г – pH 3, C_{Hf} 0,28 моль/л.

Рис. 12. Микрофотографии (увеличение $\times 1000$) и дифрактограммы керамики (1) и порошков (2) $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$, синтезированной методами горячего и холодного прессования, {111}- рефлексy f-фазы, {222}- рефлексy c-фазы.

На основе экспериментальных данных показана универсальность метода осаждения при постоянном значении pH для синтеза порошков и керамики на основе гафнийсодержащих оксидных систем в широком диапазоне соотношений оксидов гафния и диспрозия. Установлено, что с увеличением содержания HfO_2 в композиции уменьшается размер кристаллитов и увеличивается пористость спеченной керамики (табл. 6). Для композиции $0,5\text{HfO}_2 \cdot 0,5\text{Gd}_2\text{O}_3$ зарегистрированы слабые неидентифицируемые пики, вероятно, принадлежащие соединению $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора (p-фаза).

Таблица 6. – Составы и свойства гафнийсодержащих порошков (полученных осаждением при постоянном значении pH 3) и спеченной из них керамики

Состав, моль. %		d_{50} , мкм	Свойства керамики				
HfO_2	Ln_2O_3		Фазовый состав	ОКР(F), нм	ОКР(C), нм	Плотность, г/см^3	Относит. плотность, %
25	75 (Dy_2O_3)	5,7	0,35F+0,65C	120	65	7,40	89,0
75	25 (Dy_2O_3)	4,2	F	90	-	7,41	82,2
50	50 (Sm_2O_3)	5,5	0,77F+0,23C	60	55	7,28	91,3
50	50 (Eu_2O_3)	4,2	0,86F+0,14C	45	28	7,58	93,2
50	50 (Gd_2O_3)	4,0	0,56F+0,44C	55	43	6,32	78,1

Применение глицин-нитратного метода для получения порошков позволяет синтезировать керамику с однородной структурой, заданным фазовым составом и 88-98 % плотностью относительно теоретической без стадии размола исходных порошков (табл. 7). Керамика состава $0,25\text{HfO}_2 \cdot 0,75\text{Dy}_2\text{O}_3$ практически безпористая. Композиции $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$ $0,72\text{HfO}_2 \cdot 0,25\text{Dy}_2\text{O}_3$ обладают структурой с однородным распределением пор ($d=1-3$ мкм). Дифрактограммы полученной керамики свидетельствуют об образовании однофазного твердого раствора f-типа для композиций $0,67\text{HfO}_2 \cdot 0,33\text{Dy}_2\text{O}_3$ и $0,75\text{HfO}_2 \cdot 0,25\text{Dy}_2\text{O}_3$. Фазовый состав керамики $0,25\text{HfO}_2 \cdot 0,75\text{Dy}_2\text{O}_3$ соответствует заданному соотношению оксидов и представляет собой смесь твердых растворов f и c-типа. Установлено, что с увеличением в композиции содержания HfO_2 , уменьшается размер кристаллитов и увеличивается пористость спеченной керамики. Расположение рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о высокой упорядоченности

твердых растворов и однородности распределения катионов металлов в системе.

Таблица 7. – Состав и свойства керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, полученной из порошков, синтезированных глицин-нитратным методом

Состав, моль. %		Свойства керамики				
HfO_2	Dy_2O_3	Фазовый состав	ОКР(F), нм	ОКР(C), нм	Плотность, г/см ³	Относит. плотность, %
25	75	0,4F+0,6C	72	100	8,22	98,0
67	33	F	100	-	8,28	96,7
75	25	0,94F+0,06C	70	10	7,97	88,4

В работе показано, что разработанные схемы синтеза позволяют получать керамику на основе гафнийсодержащих оксидных систем с плотностью 7,28-8,60 г/см³ (рис. 13).

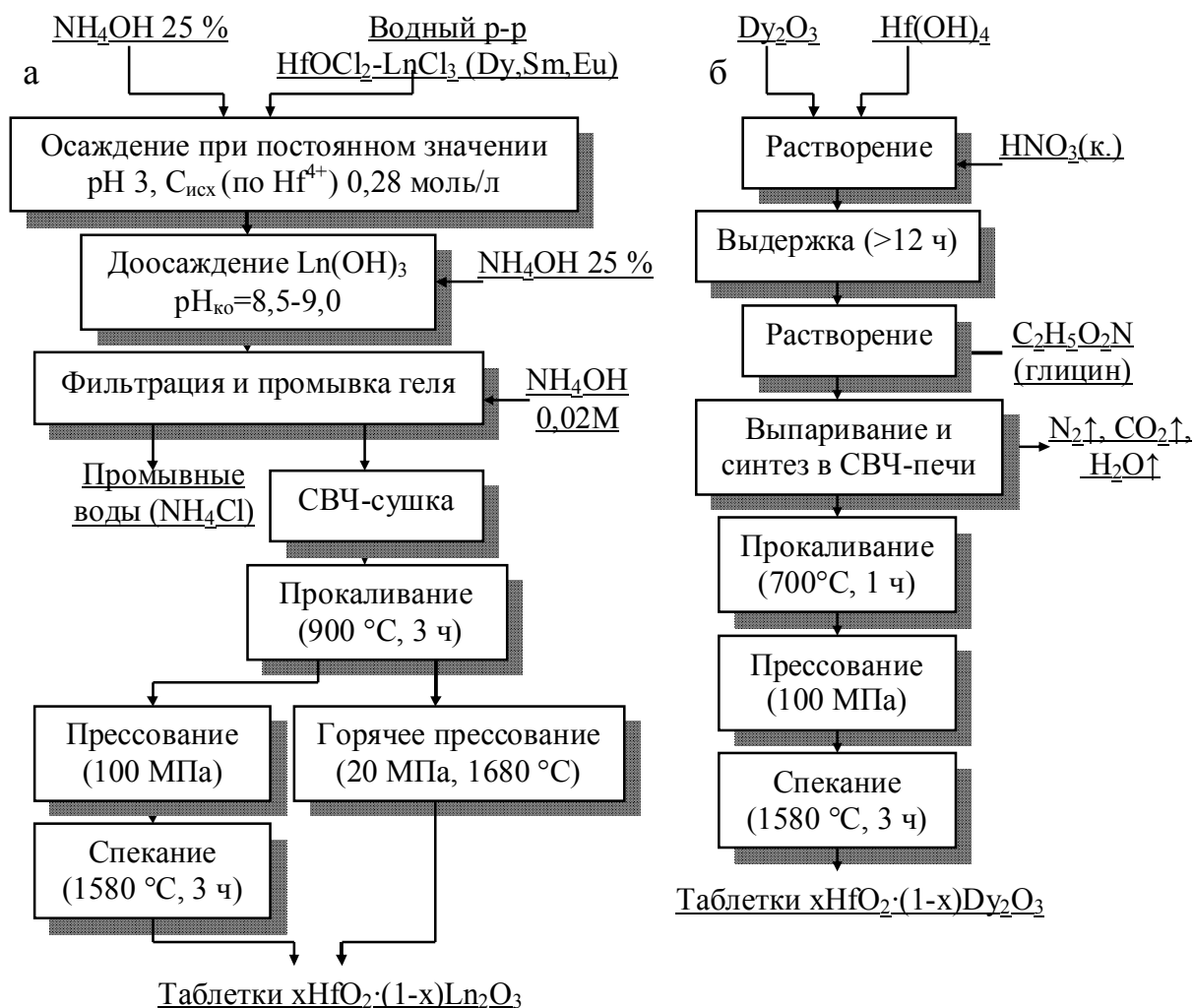


Рис. 13. Принципиальные технологические схемы получения поглощающей керамики на основе гафнийсодержащих оксидных систем методом осаждения гидроксидов (а) и глицин-нитратным методом (б).

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы тонкодисперсные порошки на основе оксидов гафния, диспрозия, самария, европия, гадолиния методом осаждения гидроксидов при постоянном значении pH. Исследована структура, определены гранулометрические и фазовые составы порошков, а также условия получения однофазных систем со структурой флюорита и высокой удельной поверхностью.

2. Методами горячего и холодного прессования без стадии размола и классификации порошков синтезирована гафнийсодержащая керамика, удовлетворяющая требованиям, предъявляемым к поглощающим материалам. Исследована ее структура, определены фазовый состав и плотность.

3. Установлены зависимости свойств порошков HfO_2 от условий осаждения гидроксидов при постоянном значении pH. Определены условия синтеза тонкодисперсных порошков с узким распределением частиц по размерам, а также условия синтеза плотной керамики.

4. Обоснована высокая эффективность СВЧ-сушки для обработки гидроксидов. Установлено влияние способа сушки на параметры дегидратации и гранулометрический состав порошков на основе гафнийсодержащих оксидных систем.

5. Проведено термодинамическое обоснование применения метода разложения нитрат-органических прекурсоров для синтеза гафнийсодержащих оксидных систем. На основании расчетов термодинамических параметров реакции разложения в качестве восстановителя для синтеза порошков $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ выбран глицин.

6. Глицин-нитратным методом в условиях СВЧ нагрева синтезированы нанодисперсные порошки $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$. Установлено, что образующиеся порошки отличаются однородным распределением компонентов, высокой удельной поверхностью и позволяют получать однофазную флюоритовую керамику с плотностью, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к поглощающим материалам СУЗ для атомных реакторов.

7. Разработаны технологические схемы получения тонкодисперсных гафнийсодержащих оксидных систем методом осаждения гидроксидов при постоянном значении pH и глицин-нитратным методом. Технологии апробированы на промышленном оборудовании ОАО «Чепецкий механический завод» (г. Глазов). Соответствие свойств полученных материалов требованиям, предъявляемым к поглощающим материалам СУЗ для атомных реакторов, подтверждено на предприятии ОАО «ГНЦ НИИАР» (г. Димитровград).

Публикации результатов в изданиях рекомендуемых ВАК:

1. Алешин Д.К., Карташов В.В., Рычков В.Н. и др. Влияние условий химического осаждения на свойства порошков диоксида гафния // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, Т. 51, № 6, 2008. С. 93–96.

2. Карташов В.В., Денисова Э.И., Алешин Д.К. и др. Высокопрочная керамика на основе диоксида циркония: получение и свойства // Новые огнеупоры, № 7, 2010. С. 19–22.

В других изданиях:

3. Алешин Д.К., Сотников С.Г., Карташов В.В. и др. Оптимизация технологии и конструкции реактора непрерывного действия синтеза золь–гель методом тонкодисперсных порошков частично стабилизированного оксида циркония / Сб. трудов международной научн. конф. «Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства», Иваново, сент. 2004 г, Т.2, С. 77-79.

4. Алешин Д.К., Сотников С.Г., Рычков В.Н. Синтез композиции $ZrO_2 - Y_2O_3$ на установке непрерывного действия / Научные труды VIII отчетной конференции молодых ученых УГТУ-УПИ: Сб. статей Ч.1 / ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2005. С. 198–199.

5. Алешин Д.К., Прокопьев А.В., Карташов В.В. и др. Получение композиции $HfO_2 - Dy_2O_3 - Nb_2O_5$ соосаждением из растворов / Научные труды XII отчетной конференции молодых ученых УГТУ-УПИ: Сб. статей Ч.2 / ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2007. С. 42–43.

6. Алешин Д.К., Карташов В.В., Рычков В.Н. и др. Получение порошков композиции $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ методами химического осаждения из растворов // Czasopismo techniczne, z.2, ZESZYTY 2 (105), ISSN 1897–6328, Politechnika Krakowska, Krakow, 2008. Р. 7–17.

7. Алешин Д.К., Карташов В.В., Рычков В.Н. и др. Получение поглощающих материалов на основе диоксида гафния и гафната диспрозия методами химического осаждения / Сб. докл. V международной научн.-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности», Алматы, 18-20 сентября 2008 г. С. 356–361.

8. Алешин Д.К., Карташов В.В., Рычков В.Н. и др. Метод получения нанокристаллического гафната диспрозия для производства нейтронпоглощающих материалов стержней ядерных реакторов / Всеросс. научн.-техн. конф. «Проблемы радиохимии и химической технологии в атомной промышленности»: Сб. матер. Ч.1 / ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2008. С. 7–9.

9. Алешин Д.К., Карташов В. В., Рычков В.Н. Синтез нанопорошков оксида гафния методом беспламенного горения из растворов / Тезисы докл. IV международной школы – семинара «Высокотемпературный синтез новых перспективных наноматериалов», Барнаул, 23-27 сентября 2008 г. С. 14–15.

10. Алешин Д.К., Карташов В.В., Рычков В.Н. и др. Получение поглощающих материалов переменного состава $x\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot y\text{HfO}_2$ методом осаждения из растворов / Сб. докл. VI международной научн.-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности», Алматы, 16 сент. 2010 г. С. 446–450.